



Document Summary



New
Search



Help

[Preview Claims](#)

[Preview Full Text](#)

[Preview Full Image](#)

Email Link: 

Document ID: JP 2000-030693 A2

Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

Assignee: SUMITOMO METAL MINING CO LTD

Inventor: KUZUO RIYUUICHI
MATSUMOTO KAZUNOBU
SOMA MASANORI

US Class:

Int'l Class: H01M 4/02 A; C01G 53/00 B; H01M 4/04 B; H01M 4/58 B; H01M 10/40 B

Issue Date: 01/28/2000

Filing Date: 07/10/1998

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material capable of obtaining a nonaqueous electrolyte secondary battery having a high initial discharge capacity and a small irreversible capacity and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: This hexagonal system lithium-nickel composite oxide having a stratified structure is expressed by $[\text{Li}]_{3a} [\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y]_{3b} [\text{O}_2]_{6c}$, where the subscript of [] indicates the site, and (x) and (y) satisfy the conditions $0 < x \leq 0.20$, $0 < y \leq 0.15$. The site duty factor of metal ions other than lithium in the 3a site obtained from the Rietveld analysis of the X-ray diffraction pattern is 3% or below, the average grain size of primary grains is 0.1 μm or above, and a plurality of primary rains are collected to form a secondary grain.

(C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-30693

(P2000-30693A)

(43)公開日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04	Z 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願平10-211935

(22)出願日 平成10年7月10日(1998.7.10)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 葛尾 竜一

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属

鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 松本 和順

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属

鉱山株式会社中央研究所内

(74)代理人 100098969

弁理士 矢野 正行

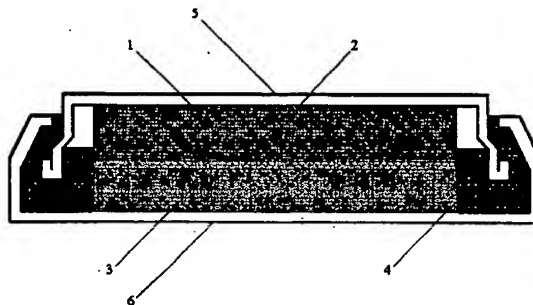
最終頁に続く

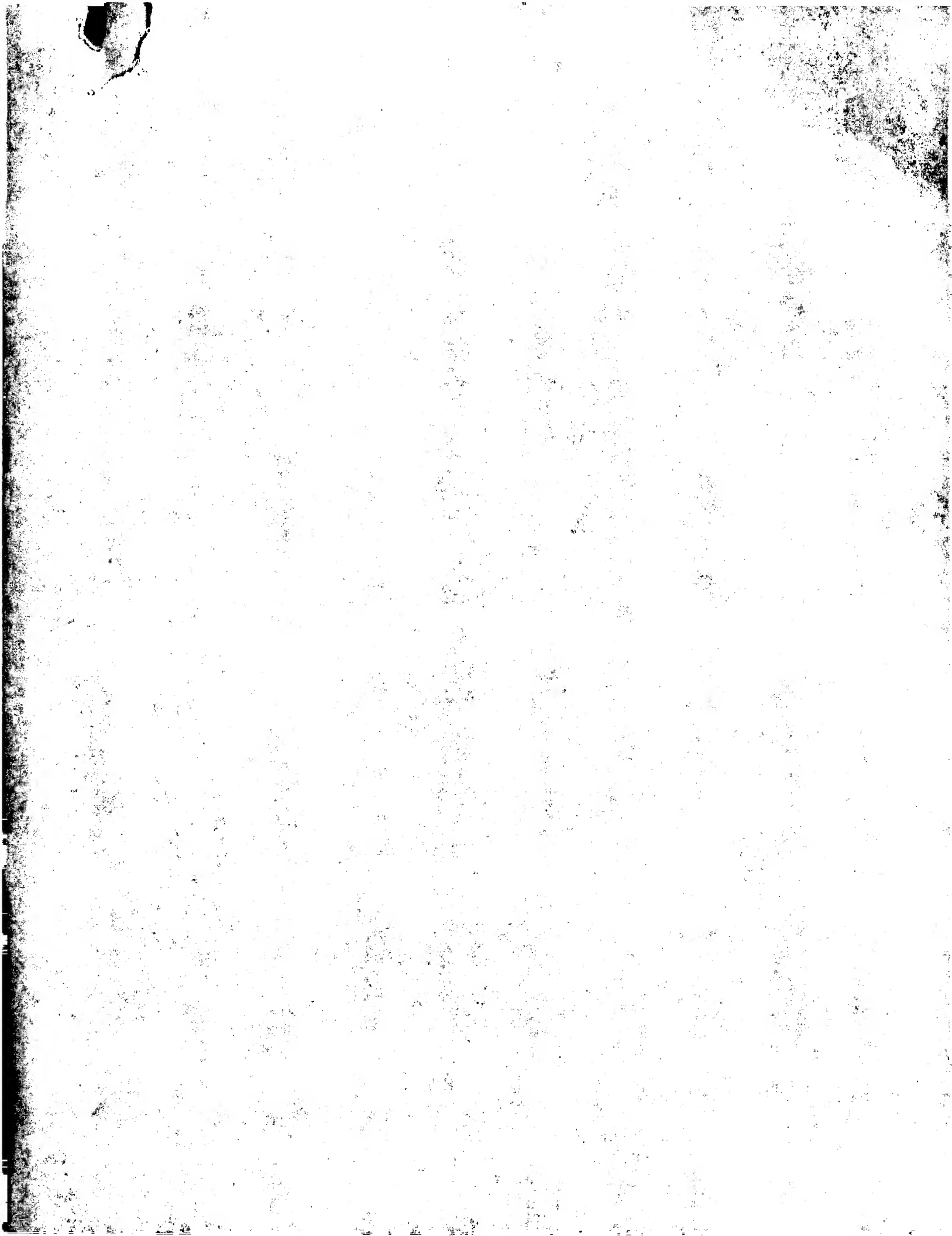
(54)【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】初期放電容量が高く、かつ不可逆容量の小さい非水系電解質二次電池を得ることが可能な正極活物質とその製造方法を提供する。

【解決手段】 $[\text{Li}]_{3a}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ (但し、 $[\]$ の添え字はサイトを表し、 x, y は $0 < x \leq 0.20, 0 < y \leq 0.15$ なる条件を満たす)で表され、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物において、X線回折図形のリートベルト解析から得られる3aサイトのリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下であり、かつ一次粒子の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上で、該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成していることを特徴とする。





【特許請求の範囲】

【請求項1】 $[\text{Li}]_{3a}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ (但し、 $[\]$ の添え字はサイトを表し、 x, y は $0 < x \leq 0.20, 0 < y \leq 0.15$ なる条件を満たす)で表され、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物において、X線回折図形のリートベルト解析から得られる3aサイトのリチウム以外の金属イオンのサイト占有率が3%以下であり、かつ一次粒子の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上で、該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成していることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】 正極活物質の二次粒子の形状が球状または楕円球状である請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】 X線回折図形の003ピークの半値幅から計算される結晶子径が 40 nm 以上である請求項1または2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項4】 Ni と Co と Al のモル比が $1-x-y : x : y$ (但し、 x, y は $0 < x \leq 0.20, 0 < y \leq 0.15$ なる条件を満たす)で固溶している金属複合水酸化物とリチウム化合物とを混合し、この混合物を熱処理して得ることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 金属複合水酸化物の二次粒子の形状が球状または楕円球状である請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】 混合物の熱処理を 600°C 以上 850°C 以下で4時間以上行う請求項5または6に記載の製造方法。

【請求項7】 前記金属複合水酸化物の二次粒子は、 $1 \mu\text{m}$ 以下の一次粒子の集合体である請求項4から6のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水系電解質二次電池用正極活物質、およびその製造方法に関し、より詳しくは、正極材料として用いることで電池の高容量化、クーロン効率の向上および不可逆容量の低減化が可能となる非水系二次電池の活物質とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の普及にともない、高いエネルギー密度を有する小型、軽量の二次電池の開発が強く望まれている。このようなものとしてリチウム、リチウム合金、金属酸化物あるいはカーボンを負極として用いるリチウムイオン二次電池があり、研究開発が盛んに行われている。リチウム複合酸化物、特に合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、 4 V 級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として期待され、実用化が進んで

いる。リチウムコバルト複合酸化物を用いた電池では、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発はこれまで数多く行われてきており、すでにさまざまな成果が得られている。

【0003】 しかし、リチウムコバルト複合酸化物は、原料に希産で高価なコバルト化合物を用いるため、活物質、さらには電池のコストアップの原因となり、活物質の改良が望まれている。このリチウムコバルト複合酸化物を使用する電池の容量当たりの単価は、ニッケル水素電池の約4倍であるため、適用される用途がかなり限定されている。よって、活物質のコストを下げより安価なリチウムイオン二次電池の製造が可能となることは、現在普及している携帯機器の軽量、小型化において工業的に大きな意義を持つ。

【0004】 リチウムイオン二次電池用活物質の新たな材料としては、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物を挙げることができる。このリチウムニッケル複合酸化物はリチウムコバルト複合酸化物よりも低い電気化学ポテンシャルを示すため、電解液の酸化による分解が問題になりにくく、より高容量が期待でき、コバルト系と同様に高い電池電圧を示すことから、開発が盛んに行われている。しかし、リチウムニッケル複合酸化物は、純粋に Ni のみで合成した材料を正極活物質としてリチウムイオン二次電池を作製した場合、コバルト系に比べサイクル特性が劣り、また、高温環境下で使用されたり、保存された場合に比較的電池性能を損ないやすいという欠点を有している。

【0005】 このような欠点を解決するために、例えば特開平8-213015号では、リチウムイオン二次電池の自己放電特性やサイクル特性を向上させることを目的として、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ ($0.8 \leq x \leq 1.2, 0.01 \leq a \leq 0.99, 0.01 \leq b \leq 0.99, 0.01 \leq c \leq 0.3, 0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ 、 M は $\text{Al}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ 及び Zn から選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウム含有複合酸化物や、特開平8-45509号では高温環境下での保存や使用に際して良好な電池性能を維持することのできる正極活物質として、 $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{B}_z\text{O}_2$ ($0.05 \leq w \leq 1.10, 0.5 \leq x \leq 0.995, 0.005 \leq z \leq 0.20, x+y+z=1$)で表されるリチウム含有複合酸化物等が提案されている。

【0006】 しかしながら、従来の製造方法によって得られたリチウムニッケル複合酸化物では、コバルト系複合酸化物に比べて充電容量、放電容量ともに高く、サイクル特性も改善されているが、1回目の充放電に限り、充電容量に比べて放電容量が小さく、両者の差で定義される、いわゆる不可逆容量がコバルト系複合酸化物に比べてかなり大きいという問題がある。そのため、電池を構成する際、正極材料の不可逆容量に相当する分、負極材料を余計に電池に使用せざるを得ず、その結果、電池

全体としての重量当たりおよび体積当たりの容量が小さくなる上、不可逆容量として負極に蓄積された余分なリチウムは安全性の面からも問題となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記課題を解決するため、初期放電容量が高く、かつ不可逆容量の小さい非水系電解質二次電池を得ることが可能な正極活物質とその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $(\text{Li})_{3a}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ (但し、 $[\]$ の添え字はサイトを表し、 x, y は $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.15$ なる条件を満たす)で表され、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果から得られた3aサイトのリチウム以外の金属イオン(以下、「非リチウムイオン」という)のサイト占有率が3%以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質であり、一次粒子の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であり、かつ該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成していることを特徴とし、さらに、X線回折図形の003ピークの半値幅から計算される結晶子径が 40 nm 以上であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0009】このような特徴を有する正極活物質は、原料段階で $1 \mu\text{m}$ 以下の一次粒子が複数集合して二次粒子を形成しており且つNiとCoとAlのモル比が $1-x-y : x : y$ (但し、 x, y は $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.15$ なる条件を満たす)で固溶している金属複合水酸化物と、リチウム化合物とを混合し、この混合物を熱処理することによって得ることが可能である。前記金属複合水酸化物の二次粒子は、球状または楕円球状であることが望ましい。また、熱処理温度を 600°C 以上 850°C 以下とすることで結晶構造の高い完全性を実現でき、好ましくは 650°C 以上 800°C 以下とすることで3aサイトの非リチウムイオンのサイト占有率を3%以下とすることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】上記問題を解決するため、本発明者等は種々研究を進めた結果、以下の知見を得るに至った。化学量論性の検討は、X線回折によるリートベルト解析(例えば、R. A. Young, ed., "The Rietveld Method", Oxford University Press (1992).)を用いて行うことができ、指標としては各イオンのサイト占有率がある。六方晶系の化合物の場合には、3a, 3b, 6cのサイトがあり、 LiNiO_2 が完全な化学量論組成の場合には3aサイトはLi, 3bサイトはNi, 6cサイトはOがそれぞれ100%のサイト占有率を示す。3aサイトのLiイオンのサイト占有率が97%以上であるようなリチウムニッケル複合酸化物は化学

量論性に優れていると言える。

【0011】二次電池用活物質として考えた場合、Liは脱離、挿入が可能なためLi欠損が生じても結晶の完全性は維持できる。したがって、現実的には3aサイトの非リチウムイオンの混入率をもって化学量論性あるいは結晶の完全性を示すのがよい方法と考えられる。本発明は、Niの一部をサイクル特性向上や熱安定性改善のためにCoやAlで置換した活物質に関するものである。電池の充放電反応は、3aサイトのLiイオンが可逆的に出入りすることで進行する。したがって、固相内でのLiの拡散パスとなる3aサイトに他の金属イオンが混入すると拡散パスが阻害され、これが電池の充放電特性を悪化させる原因となりうる。

【0012】そこで、さまざまな方法で合成した正極活物質に対して検討を重ねた結果、本発明者等は粉末X線回折より求めた3aサイトの非リチウムイオンの混入率と不可逆容量に深い関係があることを見いだした。すなわち、本発明は、 $(\text{Li})_{3a}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ (但し、 $[\]$ の添え字はサイトを表し、 x, y は $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y \leq 0.15$ なる条件を満たす)で表され、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果から得られた3aサイトの非リチウムイオンのサイト占有率が3%以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0013】また、このような正極活物質において、Liの拡散に関する研究をさらに進めた結果、不可逆容量が、活物質粉末の粉体特性と深い相関をもつことを見いだした。不可逆容量は前述したようにLiの拡散と深い関係にあると考えられる。Liの拡散は、大きく分けて固相内での拡散と電解液中での拡散とに分けられ、電解液中での拡散の方が数桁速いと考えられている。正極活物質粉末が、小さな一次粒子が集合して二次粒子を形成している場合、個々の一次粒子をある程度成長させることによって二次粒子内部の一次粒子どうしの間に細かなすき間を作り出すことができ、それによって、そのすき間に電解液がしみ込んで二次粒子内部まで電解液を通じてLiイオンを供給することが可能となる。その結果、二次粒子全体にLiイオンが拡散する速度が速くなり、不可逆容量が低減すると考えられる。すなわち、本発明は、一次粒子の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であり、かつ該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成していることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0014】また、リチウムニッケル複合酸化物においては、一次粒子の平均粒径とX線回折図形の003ピークの半値幅から計算される結晶子径との間にリニアな相関があることがわかっている。すなわち、本発明は、X線回折図形の003ピークの半値幅から計算される結晶子径が 40 nm 以上であることを特徴とする非水系電解

質二次電池用正極活物質である。

【0015】このような特徴を有する正極活物質は、原料段階で $1\mu\text{m}$ 以下の一次粒子が複数集合して二次粒子を形成しており且つNiとCoとAlのモル比が $1-x-y:x:y$ (但し、 x, y は $0 < x \leq 0.20, 0 < y \leq 0.15$ なる条件を満たす)で固溶している金属複合水酸化物と、リチウム化合物とを混合し、この混合物を熱処理して得ることができる。さらに、前記金属複合水酸化物の二次粒子は、球状または楕円球状であることが望ましい。また、熱処理温度を 600°C 以上 850°C 以下とすることで結晶構造の高い完全性を実現でき、好ましくは 650°C 以上 800°C 以下とすることで3aサイトの非リチウムイオンのサイト占有率を3%以下とすることができる。リチウム源となるリチウム化合物としては炭酸リチウムや水酸化リチウム、水酸化リチウム一水和物、硝酸リチウム、過酸化リチウムなどを用いることができる。

【0016】本発明による正極活物質を用いた場合、X線回折のリートベルト解析結果から得られた3aサイトの非リチウムイオンのサイト占有率を3%以下である正極活物質を用いることで、固相内でのLiの拡散パスを確保し、不可逆容量を向上させることができる。また、一次粒子の平均粒径を $0.1\mu\text{m}$ 以上とし、かつ該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成していることで二次粒子内部への電解液のしみ込みが促進され、Liの内部への拡散がより速くなり、不可逆容量を向上させることが可能となったものである。以下、本発明の実施例を好適な図面に基いて詳述する。

【0017】

【実施例】(実施例1) 正極活物質を合成するために、原料として市販の水酸化リチウム一水和物と、 $1\mu\text{m}$ 以下の一次粒子が複数集合した球状の二次粒子から成り、ニッケルとコバルトとアルミニウムのモル比が75:15:10で固溶してなる金属複合水酸化物とを準備した。金属複合水酸化物は、硫酸アルミニウム、硫酸ニッケル及び硫酸コバルトの混合水溶液にアルカリを加えて共沈させることにより合成されたものである。これら原料をリチウムと金属とのモル比が1:1となるように秤量し、球状の二次粒子の形態が維持される程度の強度で十分に混合し、酸素気流中で 350°C で仮焼した後 800°C で20時間焼成し、室温まで炉冷した。得られた焼成物をX線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有した所望の正極活物質であることが確認できた。CuのK α 線を用いた粉末X線回折図形のリートベルト解析から、3aサイトの非リチウムイオン混入率を求め、さらに003ピークの半値幅から結晶子径を導出した。また、焼成物の一次粒子の平均粒径をSEM観察により得た。

【0018】得られた活物質を用いて以下のように電池を作製し、充放電容量を測定した。活物質粉末90wt

%にアセチレンブラック5wt%およびPVDF (ポリホ化ビニリデン) 5wt%を混合し、NMP (n-メチルピロリドン) を加えペースト化した。これを $20\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔に乾燥後の活物質重量が $0.05\text{g}/\text{cm}^2$ になるように塗布し、 120°C で真空乾燥を行い、直径1cmの円板状に打ち抜いて正極とした。負極としてLi金属を、電解液には1Mの LiClO_4 を支持塩とするエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の等量混合溶液を用いた。

【0019】ポリエチレンからなるセパレータに電解液を含ませ、露点が -80°C に管理されたAr雰囲気グローブボックス中で、図1に示したような2032型のコイン電池を作製した。作製した電池は24時間程度放置し、OCVが安定した後、正極に対する電流密度を $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、カットオフ電圧4.3-3.0Vで充放電試験を行った。得られた放電容量、不可逆容量およびクーロン効率を表1に示す。ただし不可逆容量およびクーロン効率は、

不可逆容量 = 1回目の充電容量 - 1回目の放電容量 (mAh/g)

クーロン効率 = (1回目の放電容量 / 1回目の充電容量) $\times 100$ (%) である。

【0020】(実施例2) 正極活物質を合成するために、酸素気流中で 350°C で仮焼した後 750°C で20時間焼成した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウムコイン二次電池を作製した、得られた結果を表1に示す。

【0021】(実施例3) 正極活物質を合成するために、酸素気流中で 350°C で仮焼した後 700°C で20時間焼成した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウムコイン二次電池を作製した、得られた結果を表1に示す。

【0022】(実施例4) 正極活物質を合成するために、酸素気流中で 350°C で仮焼した後 650°C で20時間焼成した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウムコイン二次電池を作製した。得られた結果を表1に示す。

【0023】(実施例5) 正極活物質を合成するために、酸素気流中で 350°C で仮焼した後 630°C で20時間焼成した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウムコイン二次電池を作製した、得られた結果を表1に示す。

【0024】(実施例6) 正極活物質を合成するために、市販の水酸化リチウム一水和物と、ニッケルとコバルトとアルミニウムのモル比が81:16:3で固溶してなる金属複合水酸化物とを、リチウムと金属とのモル比が1:1となるように秤量した以外は、実施例3と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウムコイン二次電池を作製した、得られた結果を表1に示す。

【0025】(比較例1) 正極活物質を合成するため

に、酸素気流中で350℃で仮焼した後600℃で20時間焼成した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウムコイン二次電池を作製した。得られた結果を表1に示す。

【0026】(比較例2)正極活物質を合成するために、酸素気流中で350℃で仮焼した後850℃で20

時間焼成した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウムコイン二次電池を作製した。得られた結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	3aサイト 非Liイオン 混入率 (%)	1次粒子 平均粒径 (μm)	003h- から計算 される 結晶子径 (nm)	1回目の 放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	クーロン効率 (%)
実施例1	1.7	0.60	119	178.8	33.2	84.3
実施例2	1.0	0.35	104	170.6	34.3	83.3
実施例3	0.9	0.23	73	165.0	41.6	79.9
実施例4	1.0	0.13	56	161.0	43.9	78.6
実施例5	2.3	0.11	43	160.3	45.2	78.0
実施例6	0.9	0.30	93	185.1	30.1	86.0
比較例1	3.9	0.08	25	149.9	48.4	75.6
比較例2	3.8	0.90	149	159.5	37.9	80.8

【0028】表1から、実施例の電池はいずれも放電容量160mAh/g以上、不可逆容量46mAh/g以下、クーロン効率78%以上を達成し、比較例の電池に比較して向上していることがわかる。なお、本発明になる非水系電解質二次電池用正極活物質は実施例で示した電池における使用に限定されるものではなく、一次、二次を問わず、その電池構成においては負極にはカーボン、リチウム金属、リチウム合金、あるいは金属酸化物を、電解質としては非水電解液あるいは有機または無機固体電解質を用いることが可能である。

【0029】

【発明の効果】本発明になる非水系電解質二次電池用正極活物質を非水系二次電池の正極活物質として用いるこ

とで、二次電池のクーロン効率を向上させることが可能であり、不可逆容量の小さな二次電池を提供することができるという効果がある。

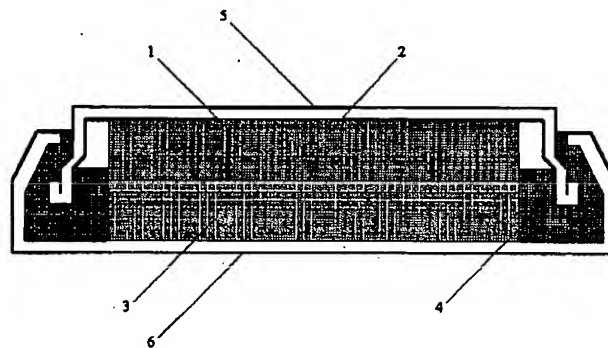
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の非水系電解質二次電池を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極(評価用電極)
- 2 セパレーター
- 3 負極(リチウム金属)
- 4 ガスケット
- 5 正極缶
- 6 負極缶

【図1】



(6) 開2000-30693 (P2000-306JL

フロントページの続き

(72)発明者 相馬 正典
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AC06 AD04 AD06
AE05
5H003 AA02 BA01 BA03 BB05 BC01
BC06 BD00 BD01 BD02 BD03
5H014 BB01 BB06 EE10 HH00 HH01
HH06 HH08
5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM05
AM06 BJ03 CJ02 CJ08 HJ00
HJ05 HJ14